



INFORME PROYECTOS— 2022-2023

PRODUCCIÓN DE H2 VERDE MEDIANTE ELECTRO-FOTOCATÁLISIS
SOLAR
“H2GREEN”

Informe: Resultados Proyecto

Programa: Proyectos de I+D en colaboración con empresas

Número de proyecto: 22200060

Expediente: IMDEEA/2022/52

Duración: Del 01/07/2022 al 30/09/2023

Coordinado en AIDIMME por: VALERO GOMEZ, ANA M^a



GENERALITAT
VALENCIANA



Financiado por
la Unión Europea

AIDIMME
INSTITUTO TECNOLÓGICO

ÍNDICE

ÍNDICE.....	1
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. RESULTADOS	1
3.1. FOTOÁNODO	2
3.2. FOTOCÁTODO.....	4
3.3. ESTUDIO CON RESIDUOS ORGÁNICOS REALES	6
4. CONCLUSIONES.....	7

1. Introducción

En la actualidad, la alta dependencia de los combustibles fósiles y su repercusión, no solo económica sino también medioambiental, hacen que las energías renovables, el almacenamiento energético y el hidrógeno renovable sean áreas clave para la Unión Europea, la cual, está promoviendo un sistema energético 100 % renovable para el año 2050, materializándose en los últimos años a través de directivas nacionales y europeas, siendo el hidrógeno un vector clave hacia dicha transición ecológica.

Es por ello, que la búsqueda de nuevas alternativas viables y eficaces de obtener hidrógeno como combustible mediante fuentes renovables, con autonomía y eficiencia es una de las principales prioridades en las políticas de cualquier país industrializado. Por otra parte, la descontaminación y/o valorización de los efluentes líquidos industriales cargados de materia orgánica o de compuestos orgánicos volátiles también es uno de los mayores retos medioambientales que tienen las industrias.

En este sentido, H2GREEN pretende dar solución a estos dos grandes retos a través de la producción de hidrógeno verde mediante fotoelectrocatalisis solar y eliminación de vertidos industriales contaminados con compuestos orgánicos.

Este doble objetivo se alcanzará mediante la síntesis de dos novedosos fotoelectrodos capaces de generar hidrógeno en el compartimento catódico y oxidar compuestos orgánicos en el compartimento anódico. Todo ello utilizando una fuente de luz para optimizar el proceso.

En H2GREEN, se han desarrollado fotoelectrodos eficaces para su utilización en las celdas fotoelectroquímica de generación de hidrógeno. Los fotoánodos se han fabricado mediante técnicas de fabricación aditiva utilizándose dos soportes distintos de Titanio, Ti6Al4V, fabricados mediante PBF-LB y PBF-EB, ambas tecnologías utilizan polvo micrométrico fundido mediante la acción de un láser o de un haz de electrones respectivamente. Su superficie se modifica mediante anodizado generando TiO₂ nanoestructurado, con forma de nanotubos, nanohuecos o tratado térmicamente generando nanoescamas. Tras su modificación, dicha superficie se dopa con óxidos semiconductores de Cu o Ni mediante técnicas de electrodeposición combinadas con tratamientos térmicos.

En el caso del fotocátodo, el material base inicial será el cobre, fabricado mediante la técnica PBF-EB de haz de electrones. Para su modificación superficial se utilizan técnicas de oxidación electroquímica que generan sobre él una plantilla de filamentos de cobre-óxidos de cobre que aumentan su superficie y su actividad fotoelectroquímica.

2. Objetivos

El objetivo general del proyecto es el desarrollo de distintos fotoelectrocatalizadores de alta eficiencia para la producción de hidrógeno como fuente de energía limpia a partir de disoluciones acuosas de compuestos orgánicos. De esta forma se cumple en un mismo proceso:

- producción de energía limpia,
- disminución del grado de contaminación de los vertidos industriales mediante la degradación de contaminantes orgánicos,
- utilización de recursos renovables como la luz solar.

Los objetivos específicos se basan en la generación de fotoelectrodos metálicos para su utilización en celdas fotoelectroquímicas para la generación de hidrógeno:

- Un fotoánodo basado en nanotubos/nanohuecos de óxido de titanio, dopado con especies de metales de transición como el óxido de cobre o níquel, para poder aumentar la eficiencia de la luz solar en los procesos fotoelectrocatalíticos, disminuyendo el band gap del fotocatalizador y generando una mayor cantidad de pares electrón-hueco a una menor longitud de onda.
- Un fotocátodo basado en estructuras de cobre y óxido de cobre para aumentar la producción de hidrógeno.

3. Resultados

En el proyecto H2GREEN se ha conseguido desarrollar distintos fotoelectrocatalizadores para la producción de hidrógeno como fuente de energía limpia a partir de disoluciones acuosas de compuestos orgánicos.

En este proyecto, se han obtenido más de 24 fotoánodos y otros tantos fotocátodos y cátodos de alta eficiencia, para su utilización en los procesos de fotorreformado de productos orgánicos y producción de hidrógeno en celdas fotoelectroquímicas, alimentadas con luz UV cercana al visible.



Figura 1. Soportes metálicos obtenidos mediante de fabricación aditiva de cobre y titanio utilizados en el proyecto para su modificación como fotoelectrodos.

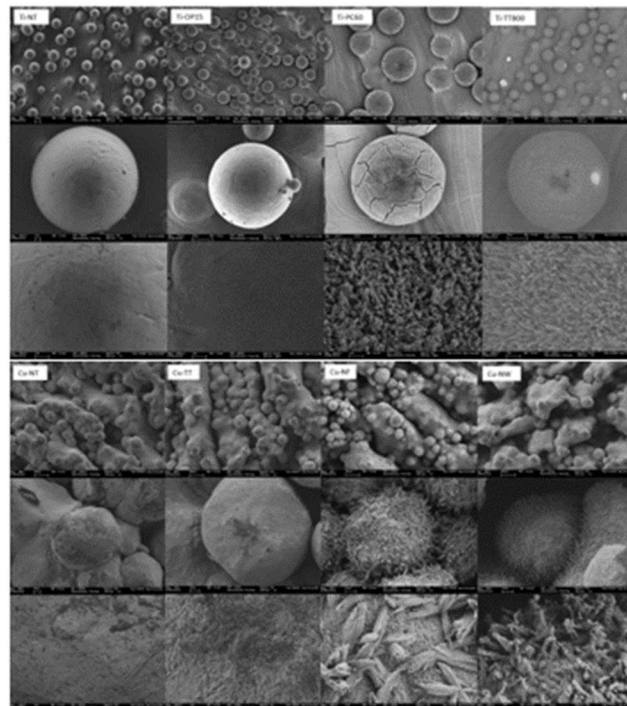


Figura 2. Imágenes de las distintas micrografías de las superficies obtenidas sobre los fotoelectrodos de titanio y cobre.

3.1. Fotoánodo

En el caso del fotoánodo, los mejores resultados obtenidos fueron con los desarrollados en base titanio mediante fabricación aditiva por proceso PBF-EB y tratados térmicamente, denominados TT-800 con y sin níquel como dopante, Figura 3b y 3d.

Base Titanio - Titanio@Ni

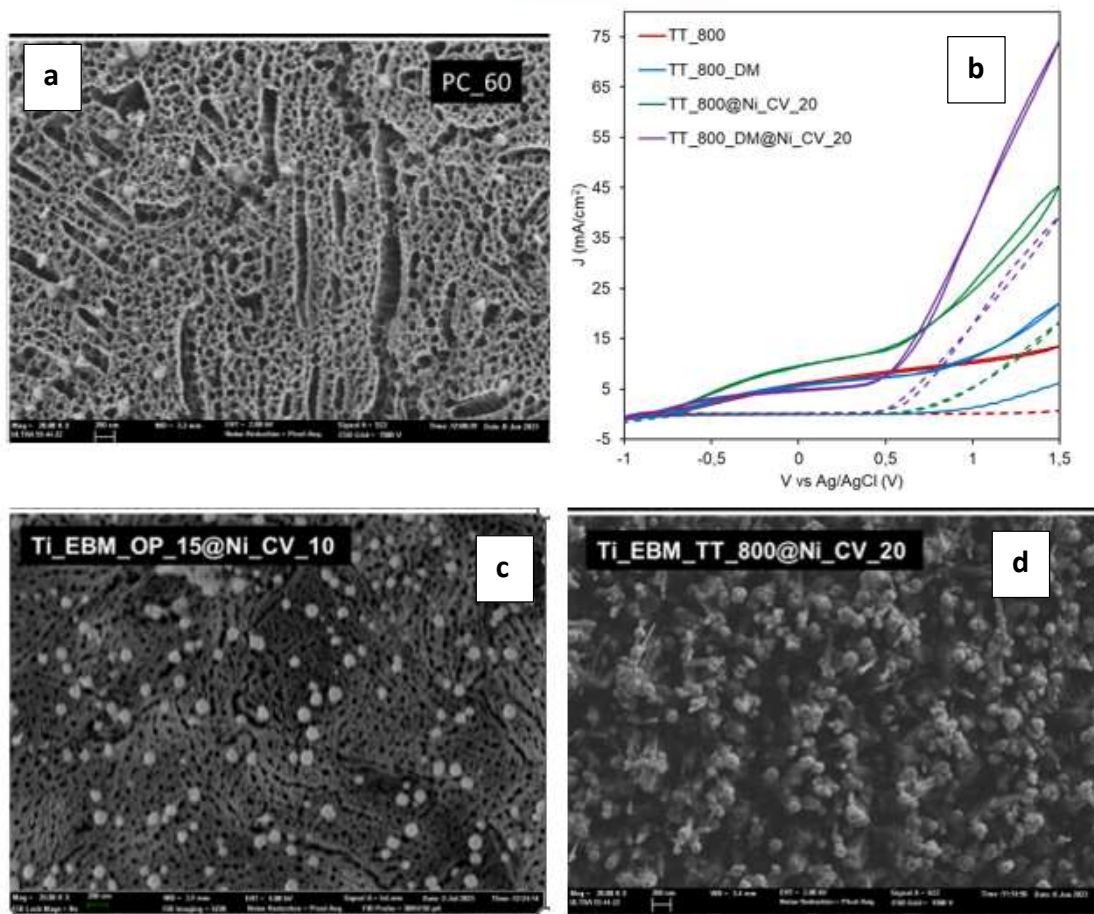


Figura 3. Imágenes de los fotoánodos modificados mediante anodizado continuo, PC-60 (a), anodizado pulsante, OP-15 (c) y térmicamente, serie TT800 (d) con níquel. b) Voltametrías cíclicas de los electrodos TT_800 con distintas modificaciones superficiales en NaOH 0,1M y glicerol 10%.

Las corrientes alcanzadas están relacionadas directamente con la producción de hidrógeno. Por lo que haciendo el cálculo teórico y por comparativa se puede obtener la siguiente gráfica de producción de hidrógeno con los electrodos de la serie TT_800, Figura 4A.

Para probar su eficacia se han utilizado corrientes sintéticas a diferentes concentraciones de Metanol, Glicerol, Etanol y Almidón. La producción de hidrógeno se encuentra directamente relacionada con la corriente alcanzada en una celda fotoelectroquímica. En el proyecto se ha estudiado las condiciones óptimas para el fotoánodo TT_800 macizo, Figura 4B, obteniendo la mayor producción de hidrógeno para el glicerol al 10%.

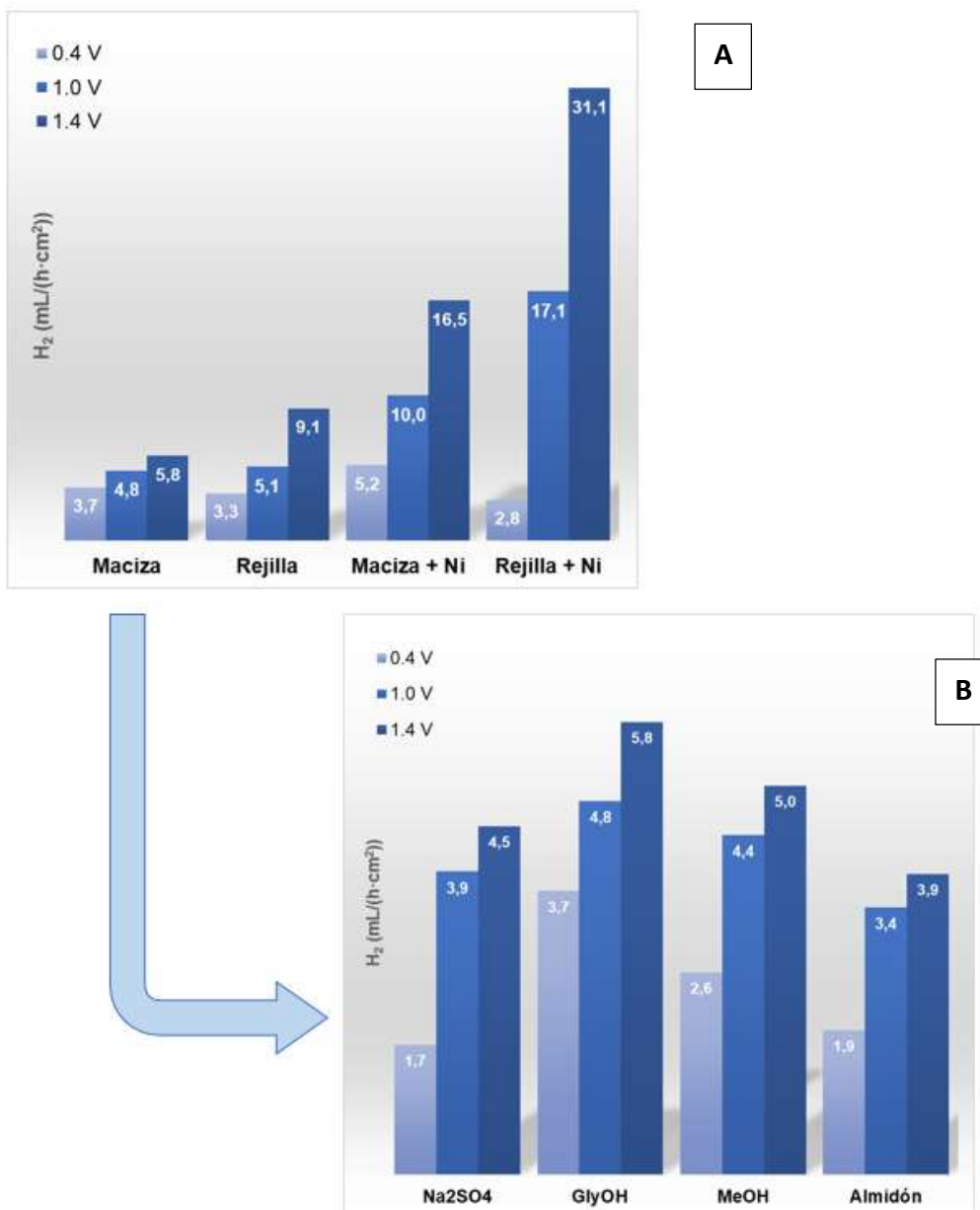


Figura 4.. A) Cálculo teórico de la producción de hidrógeno sobre los electrodos de la serie TT_800 en sus distintas configuraciones y modificaciones en medio NaOH con Glicerol. B) Producción de hidrógeno del electrodo TT_800 con estructura maciza en distintos agentes de sacrificio.

3.2. Fotocátodo

En el caso de los cátodos/fotocátodos, se obtuvieron tanto electrodos en base titanio como en base cobre. Los de la serie titanio se doparon con cobre y los electrodos que mejor respuesta como cátodo mostraron en la caracterización electroquímica fueron los OP_15@Cu > PC_60@Cu > TT_800@Cu. Esto se correspondió también a una distribución más uniforme en la deposición del cobre según las micrografías. De todos ellos, el OP_15@Cu CV_10 fue el que mejor respuesta presentó como cátodo y fotocátodo. Figura 5.

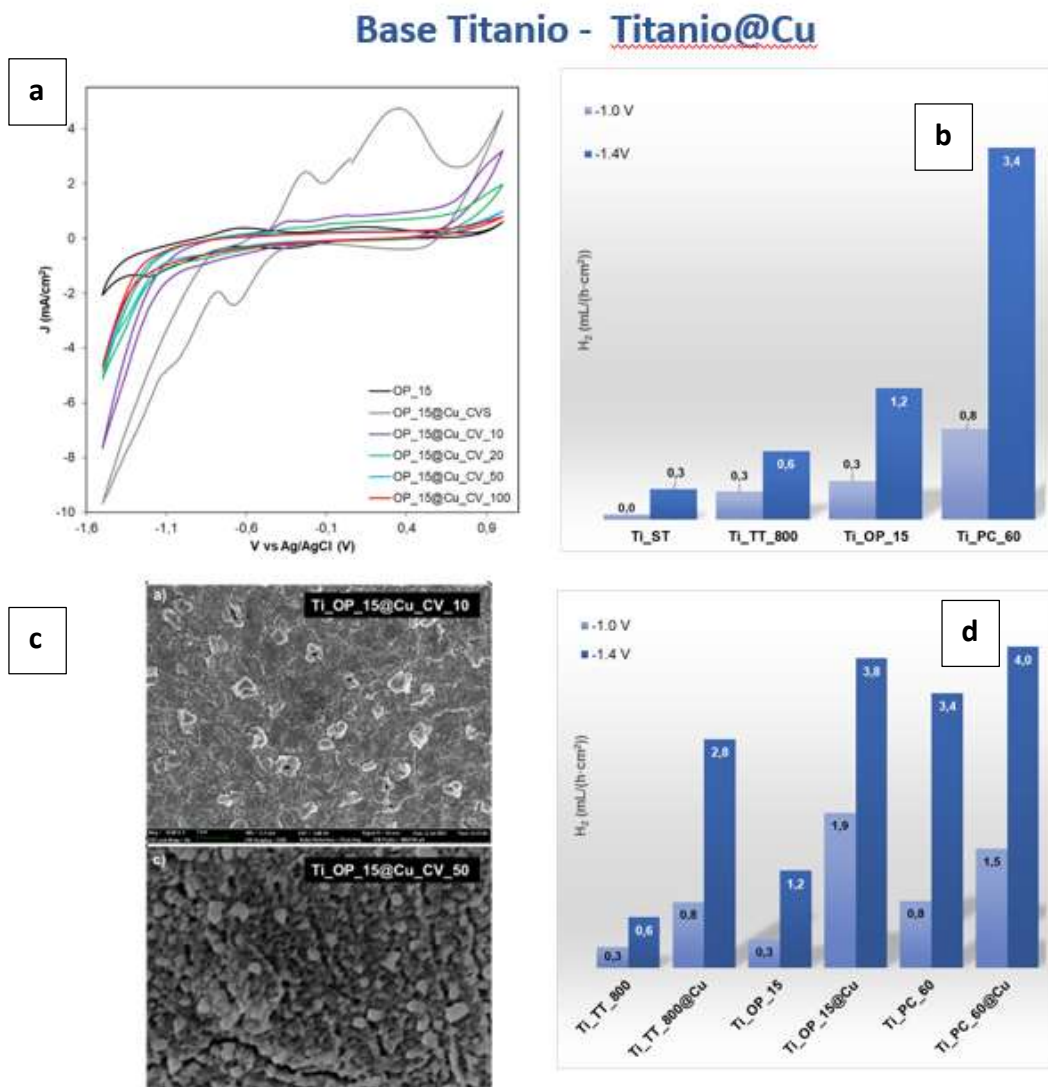


Figura 5. Estudio de los cátodos de la serie titanio@cu. A) voltametrías cíclicas de los electrodos Ti_OP_15@Cu; b) cálculo de la producción de hidrógeno para los electrodos de titanio modificados sin cobre de la serie Titanio; c) Micrografías de la superficie de los electrodos Ti_OP_15@Cu; d) cálculo teórico del hidrógeno generado de los electrodos modificados de la serie titanio sin y con cobre como dopante.

Los mejores resultados obtenidos para los cátodos/fotocátodos fueron los que se registraron con los electrodos en base cobre, también fabricados mediante PBF-EB y modificados electroquímica y térmicamente, denominados CuOx-550. En la siguiente figura se muestra su caracterización según su estructura y tratamiento.

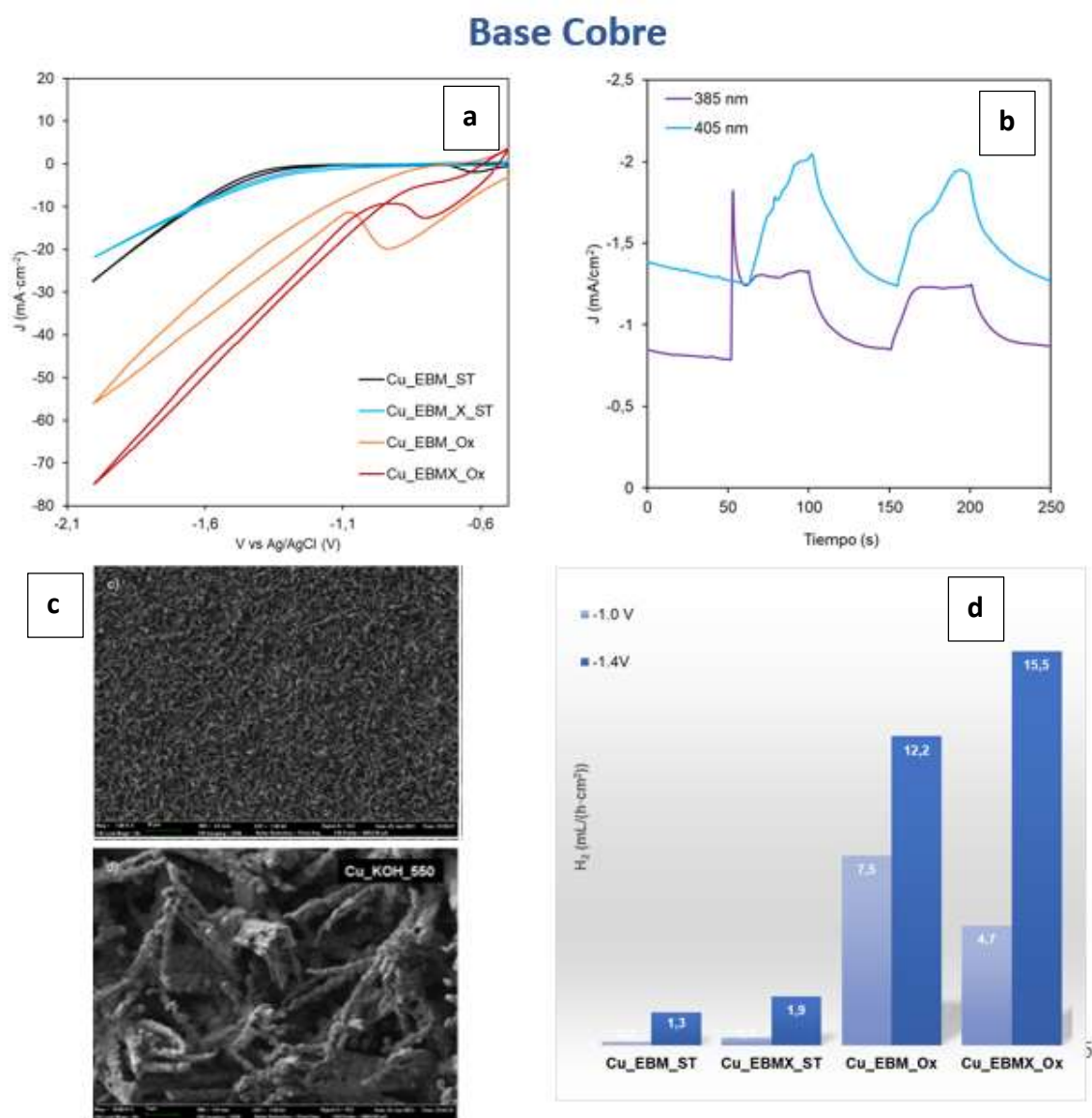


Figura 6. Estudio de los cátodos de la serie CuOx-550 a) voltametrías cíclicas en el rango de potenciales catódicos; b) respuesta fotoelectroquímica de los electrodos Cu_Ox_550 a dos longitudes de onda; c) micrografías de la superficie de un electrodo de cobre modificado; d) cálculo teórico del hidrógeno generado con los electrodos de la serie cobre en Na_2SO_4 0,1M.

3.3. Estudio con residuos orgánicos reales

Se ha estudiado la utilización de disoluciones reales de 6 residuos provenientes de distintas industrias, como la alimentaria, construcción, industria papelera o el sector de biocombustibles, como agentes de sacrificio en la producción de hidrógeno. Se ha podido comprobar que dos de ellos duplican la producción de hidrógeno en un proceso fotoelectroquímico y otros dos de ellos mantienen su producción. Además, en todos ellos se ha evaluado su potencial valorización/tratamiento como subproductos tras los ensayos realizados.

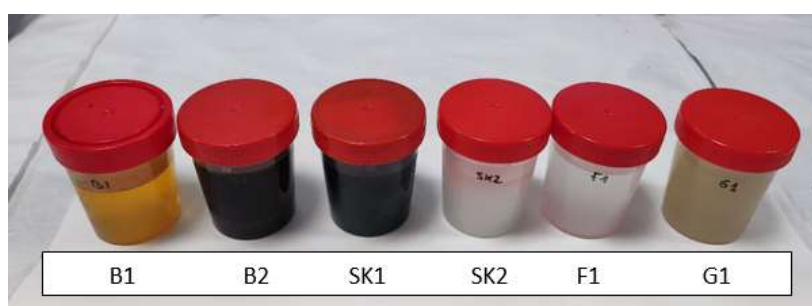


Figura 7. Residuos tratados en el proyecto H2GREEN.

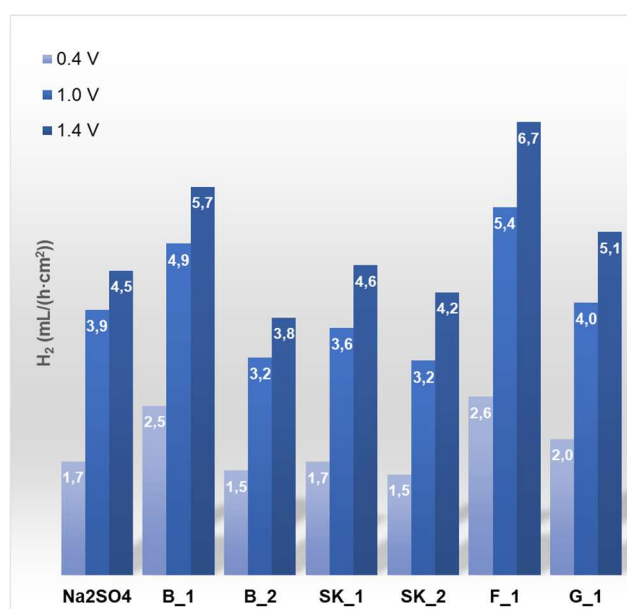


Figura 8. Producción de hidrógeno teórica obtenida con los seis residuos estudiados en el proyecto, a distintos potenciales de trabajo y su comparación con una disolución salina sin residuo, en una celda fotoelectroquímica con los electrodos desarrollados en el proyecto.

4. Conclusiones

H2GREEN, ha demostrado la potencialidad de una nueva metodología, consiguiendo electrodos y fotoelectrodos metálicos, para la producción de hidrógeno verde utilizando residuos industriales reales mediante fotoelectroquímica.

La metodología desarrollada, ha conseguido obtener fotoelectrodos estructurados jerárquicamente y funcionalizados con óxidos metálicos, capaces de competir con los actuales basados en metales nobles.

AIDIMME

INSTITUTO TECNOLÓGICO

Domicilio fiscal —

C/ Benjamín Franklin 13. (Parque Tecnológico)
46980 Paterna. Valencia (España)
Tlf. 961 366 070 | Fax 961 366 185

Domicilio social —

Leonardo Da Vinci, 38 (Parque Tecnológico)
46980 Paterna. Valencia (España)
Tlf. 961 318 559 - Fax 960 915 446

aidimme@aidimme.es

www.aidimme.es